

⑫ 公開特許公報 (A)

平3-294866

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)12月26日

G 03 G 9/087

7144-2H

G 03 G 9/08

3 2 5

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 電子写真用トナー

⑯ 特 願 平2-98143

⑰ 出 願 平2(1990)4月13日

⑱ 発 明 者 清水 義 威 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会
社内

⑱ 発 明 者 中 野 哲 也 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会
社内

⑱ 発 明 者 津 山 浩 一 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会
社内

⑱ 発 明 者 寺 谷 輝 明 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会
社内

⑲ 出 願 人 三田工業株式会社 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

⑳ 代 理 人 弁理士 亀井 弘勝 外1名

最終頁に続く

明 細 書

発明の名称

電子写真用トナー

特許請求の範囲

1. 分子重量分布を示すゲルパーミューションクロマトグラム中、分子量 1×10^5 以上と、分子量 $500 \sim 2 \times 10^4$ の範囲内とに、それぞれ分子量分布の極大値、両極大値の間に分子量分布の極小値を有し、且つ両極大値を含む2つのピークの面積の合計と、両ピークを共通の接線で結んだ際に当該接線より下側の、極小値を含む谷の面積との比が0.30以下である分子量分布を有するスチレン-アクリル系共重合体を定着用樹脂として含有し、粒子の粒度分布のうち、コールカウンターで測定される体積基準のメジアン径 D_{50} が $7 \sim 13 \mu m$ の範囲内で、且つ粒径 $16 \mu m$ 以上の粒子の占める割合が、粒子の個数の割合で0.90%以下であることを特徴とする電子写真用トナー。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は電子写真用トナーに関し、より詳細には、静電式複写機やレーザービームプリンタ等の、いわゆるカールソンプロセスを応用した画像形成に使用される電子写真用トナーに関するものである。

<従来の技術>

従来、上記画像形成に際しては、まず、電子写真用トナーを含む現像剤を、内部に磁極を備えた現像スリーブの外周に保持させていわゆる磁気ブラシを形成する。次に、この磁気ブラシを、表面に静電潜像が形成された感光体に摺接させて、上記現像剤中の電子写真用トナーを静電潜像に静電付着させることで、トナー像に顕像化する。次に、上記トナー像を、感光体表面から紙上に転写し、さらに定着ローラによって紙上に定着すれば、画像形成が完了する。

上記画像形成に使用される電子写真用トナーとしては、定着用樹脂中に、カーボンブラック等の

着色剤や電荷制御剤等を配合し、これを所定の粒徑とされた重合体もしくは当該重合体の混合物で、ゲルに造粒したものが用いられる。

上記電子写真用トナーにおいては、紙からの剥離による裏写り、裏汚れや、定着ローラの汚れ等の、いわゆるオフセットの発生や、特に、定着温度が低い場合におけるトナー像の紙への定着不良（低温定着性の悪化）等の問題が生じるおそれがある。

また、特開昭60-3644号公報記載の電子写真用トナーに使用される定着用樹脂においては、

上記問題点のうち、低温定着性の悪化は、電子写真用トナーに含まれる定着用樹脂の分子量が高い場合に主として発生する。一方、オフセットは、定着用樹脂の分子量が低い場合に主として発生する。

そこで、上記問題を解消するために、定着用樹脂として、低分子量の樹脂と高分子量の樹脂とを併用した電子写真用トナーが種々提案されている（例えば、特開昭56-16144号公報、特開昭60-3644号公報等参照）。

特開昭56-16144号公報記載の電子写真用トナーにおいては、ビニル系モノマーから合成

實際上困難に近い。さらに、高分子量成分と低分子量成分との併用系では、樹脂組成が不均質となったり、凝集力が低下したりして耐久性が低下し、電子写真用トナーが現像操作中に粉砕されたりするおそれがある。また、画像形成に寄与しないトナー（スペントトナー）が増加して、現像剤の劣化を促進させるおそれもある。

さらには、複写機の高速化および消費電力の低減に伴い、近時、定着時間は従来よりも短縮され、定着温度は従来よりも低下する傾向にあるため、上記従来の定着性樹脂を用いた電子写真用トナーでは、定着性不良、オフセット傾向の増大並びにトナー寿命の短縮という問題が再び生じ、それらに対する有効な解決策は未だ見出されるに至っていない。

そこで、発明者らは、定着用樹脂の分子量分布とトナー特性とに関する包括的研究を行った。その結果、定着用樹脂としてスチレン-アクリル系共重合体を使用すると共に、このスチレン-アクリル系共重合体として低分子量の成分と高分子量

の成分とを併用する際に、上記両成分の共通成分すなわち、両者の中間の分子量を有する成分の量を多くすれば、均質性が良くなって耐久性が向上する上、定着不良やオフセットの発生を抑制し得ることを見出した。

しかし、上記電子写真用トナーにおいては、定着後の画像に荒れや、いわゆる見掛けカブリが生じるおそれがあった。見掛けカブリとは、例えば画像解析装置等を用いて、形成画像を光学的に測定した際のカブリ濃度が低いにも拘らず、目視ではカブリが観察される状態を言う。

また、上記画像の荒れや見掛けカブリが生じたトナー像は、表面の平滑度が低いため、定着性が悪く、摩擦によって紙から剥離しやすいという問題もあった。

この発明は、以上の事情に鑑みてなされたものであって、高い耐久性を有し、且つ定着不良やオフセットの発生を抑制し得ると共に、定着後の画像に荒れや見掛けカブリが生じるおそれのない電子写真用トナーを提供することを目的としている。

課題を解決するための手段および作用
上記課題を解決するため、発明者らは、画像の荒れや見掛けカブリの原因について検討を行った。その結果、上記画像の荒れは、径の大きい粗粒子が多いほど生じ易く、また、見掛けカブリは、画の白地の部分に、目に見えるような粒径の大きいトナーが付着した状態において生じるものであることが判明した。そこで、電子写真用トナーの粒度分布についてさらに検討を行った結果、本発明を完成するに至った。

したがって、本発明の電子写真用トナーは、分子量分布を示すゲルパーミューションクロマトグラム中、分子量 1×10^5 以上と、分子量 $500 \sim 2 \times 10^4$ の範囲内とに、それぞれ分子量分布の極大値、両極大値の間に分子量分布の極小値を有し、且つ両極大値を含む2つのピークの面積の合計と、両ピークを共通の接線で結んだ際に当該接線より下側の、極小値を含む谷の面積との比が30以下である分子量分布を有するスチレン-アクリル系共重合体を定着用樹脂として含有し、

問題を生じる。したがって、本発明においては、体積基準のメジアン径 D_{50} が $7 \sim 13 \mu$ の範囲内、且つ粒径 16μ 以上の粒子の占める割合が、粒子の個数の割合で0.90%以下に限定されるのである。

電子写真用トナーの粒度分布を上記範囲に調整するには、粉碎、分級法や、懸濁重合法等を適実施すれば良い。

定着用樹脂であるスチレン-アクリル系共重合体としては、第1図に示すように、分子量分布を示すゲルパーミューションクロマトグラムにおいて、高分子量側と低分子量側とに、それぞれ分子量分布の極大値 P_H 、 P_L を有すると共に、両極大値 P_H 、 P_L の間に、分子量分布の極小値 V_M を有する分子量分布のものが使用される。

高分子量側の極大値 P_H の分子量は、 1×10^5 以上の高分子量である必要がある。極大値 P_H の分子量が 1×10^5 未満では、スチレン-アクリル系共重合体中の高分子量成分が不足して、オフセット性に優れた電子写真用トナーが得ら

れず、粒子の粒度分布のうち、コールカウンターで測定される体積基準のメジアン径 D_{50} が $7 \sim 13 \mu$ の範囲内で、且つ粒径 16μ 以上の粒子の占める割合が、粒子の個数の割合で0.90%以下であることを特徴としている。

なお、本発明において、トナー粒子の粒度分布を上記範囲に限定するのは、次の理由による。すなわち、定着前の形成画像の白地の部分について、画像解析装置により、付着トナー粒子の粒度分布のヒストグラムを調べ、画像の荒れや見掛けカブリとの対応関係を求めた。その結果、上記粒度分布中、コールカウンターで測定される体積基準のメジアン径 D_{50} を超えるか、または、上記メジアン径 D_{50} が 13μ 以下であっても、粒径 16μ 以上の粒子の、電子写真用トナーに占める割合が、粒子の個数の割合で0.90%を超えると、画像の荒れや見掛けカブリとを生じることが判明したのである。一方、体積基準のメジアン径 D_{50} が 7μ 未満では、画像の荒れや見掛けカブリはなくなるものの、画像濃度が低下するとい

れない。

また、低分子量側の極大値 P_L の分子量は、 $500 \sim 2 \times 10^4$ の範囲内である必要がある。極大値 P_L の分子量が 2×10^4 を超える場合には、スチレン-アクリル系共重合体中の低分子量の成分が不足して、低温定着性に優れた電子写真用トナーが得られない。一方、極大値 P_L の分子量が 500 未満では、スチレン-アクリル系共重合体の保形性が不足して、耐久性に優れた電子写真用トナーが得られない。

なお、分子量分布の極小値 V_M の分子量は、上記両極大値 P_H 、 P_L の分子量の中間値であれば、特に限定されない。

上記両極大値 P_H 、 P_L を含む2つのピークの面積 S_H 、 S_L の合計と、両ピークを共通の接線 L で結んだ際に、当該接線 L より下側の、極小値 V_M を含む谷の面積 S_V とから、下記式により導かれる比 (V/P) は、スチレン-アクリル系共重合体の分子量分布曲線が、両極大値間を共通の接線 L で結んでなる四辺形状にいかに近似して

いるかを表すものであり、比 (V/P) が小さいほど四辺形に近似していることを意味する。このことは、高分子量成分と低分子量成分との間の中間分子量の成分がどれだけ多いかを示す上での指標となる。そして、上記比 (V/P) が小さければ小さいほど、中間分子量の成分が多く、定着性、耐オフセット性および耐久性の最適の組み合わせを有する電子写真用トナーが得られることになる。

$$V/P = \frac{S_{VL}}{S_H + S_L}$$

上記比 (V/P) は、本発明では0.30以下である必要があり、特に、0.20以下であることが好ましい。比 (V/P) が0.30を超えた場合には、スチレン-アクリル系共重合体中の中間分子量成分が不足して、均質性が悪くなり、電子写真用トナーの耐久性が悪化する上、定着不良やオフセットの発生を抑制することができなくなる。

また、高分子量側の極大値 P_H を含むピークの面積 S_H と、低分子量側の極大値 P_L を含むピー

クの面積 S_L との比は、特に限定されないが、合計100として、1.5:8.5~5.0:5.0、特に2.0:8.0~4.5:5.5の範囲内にあるのが好ましい。

上記分子量分布を有するスチレン-アクリル系共重合体を製造するには、低分子量成分の分散 (M_w/M_n) を広げる方法、高分子量成分の分散 (M_w/M_n) を広げる方法および両成分の分散 (M_w/M_n) を広げる方法があり、要するに両成分の分子量分布の重なりを大きくしてやれば良い。一般には高分子量成分の分散 (M_w/M_n) を大きくするのが電子写真用トナーの諸特性の面で望ましく、高分子量成分の分散 (M_w/M_n) は2.7~3.5、特に3.0~3.5の範囲にあるのが好ましい。一方、低分子量成分の分散 (M_w/M_n) は1.5~2.5の範囲、特に1.8~2.2の範囲にあるのが好ましい。本発明で用いるスチレン-アクリル系共重合体は、前述した分子量分布を有するように、分子量

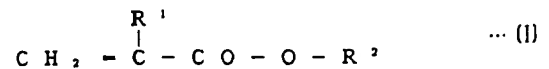
分布の異なる複数種のスチレン-アクリル系共重合体を均密に熔融ブレンドするか、あるいは2段階重合法を用いることにより製造される。

例えば、第2図に示す通り、曲線Aに示す分子量分布のスチレン-アクリル系共重合体 (低分子量のもの) と、曲線Bに示す分子量分布のスチレン-アクリル系共重合体 (高分子量のもの) とを等量熔融ブレンドすると、曲線Cに示す本発明範囲内の分子量分布のスチレン-アクリル系共重合体を得られる。

また、一般に懸濁重合法や乳化重合法によれば、溶液重合法に比して高分子量の重合体が生成されやすい。したがって、スチレン-アクリル系共重合体の製造に際し、懸濁重合法または乳化重合法と、溶液重合法とを、この順序あるいは逆の順序に組み合わせ多段階重合を行い、しかも各段階での分子量調節を行うことにより、上記分子量分布を有するスチレン-アクリル系共重合体を得ることができる。分子量ないし分子量分布の調整は、開始剤の種類や量、連鎖移動に関係する溶剤の種

類や分散剤あるいは乳化剤の種類等を選ぶことによって行うことができる。

スチレン系単量体としては、スチレンの他に、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等も使用できる。アクリル系単量体としては、下記一般式 (I) で表されるものを使用することができる。



式中、 R^1 は水素原子または低級アルキル基、 R^2 は水素原子、炭素数12までの炭化水素基、ヒドロキシアルキル基、ビニルエステル基またはアミノアルキル基である。

上記一般式 (I) で表されるアクリル系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 β -ヒドロキシアクリル酸エチル、 γ -ヒドロキシアクリル酸プロピル、 δ

ーヒドロキシアクリル酸ブチル、 β -ヒドロキシメタクリル酸エチル、 γ -アミノアクリル酸プロピル、 γ -N, N-ジエチルアミノアクリル酸プロピル、エチレングリコールジメタクリル酸エステル、テトラエチレングリコールジメタクリル酸エステル等が挙げられる。

本発明の目的に好適なスチレン-アクリル系共重合体としては、スチレン/メチルメタクリレート/ブチルアクリレート共重合体があり、特にスチレンを75~85重量%、メチルメタクリレートを0.5~5重量%、およびブチルアクリレートを10~20重量%含有するものが好適に使用される。

本発明の電子写真用トナーは、上記スチレン-アクリル系共重合体に着色剤と、電荷制御剤その他従来公知の添加剤とを配合することによって製造される。着色剤としては従来公知の種々の顔料や染料を使用することができる。

ベンジジンオレンジG、インダンスレンブリアントオレンジGK。

黄色

黄鉛、亜鉛華、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケツチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、ハンザーイエローG、ハンザーイエローOG、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネンイエローNCG、タートラジンレーキ。

緑色

クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファナリイローグリーンG。

紫色

紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、クトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBC。

また、上記着色剤としては、体質顔料や磁性材

着色剤の適当な例は次の通りである。

黒色

ファーンブラック、チャンネルブラック、スマーナル、ガスブラック、オイルブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ランプブラック、アニリンブラック。

白色

亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛。

赤色

ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド4R、ピラソロンレッド、ピラソロンレッド、カルシウム塩、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオジンレーキ、エオジンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3B、赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラソロオレンジ、バルカンオレンジ、インダンスレンブリアントオレンジR。

料からなる顔料を使用することもできる。体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイターカーボン、タルク、アルミナホワイターが挙げられる。また、磁性材料からなる顔料としては、例えば、

四三酸化鉄 (Fe_3O_4)、
三二酸化鉄 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、
酸化鉄亜鉛 (ZnFe_2O_4)、
酸化鉄イットリウム ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)、
酸化鉄カドミウム (CdFe_2O_4)、
酸化鉄ガドリニウム ($\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)、
酸化鉄銅 (CuFe_2O_4)、
酸化鉄鉛 (PbFe_2O_4)、
酸化鉄ネオジウム (NdFe_2O_4)、
酸化鉄バリウム (BaFe_2O_4)、
酸化鉄マグネシウム (MgFe_2O_4)、
酸化鉄マンガン (MnFe_2O_4)、
酸化鉄ランタン (LaFe_2O_4)、
鉄粉、コバルト粉、ニッケル粉等が従来知られて

いるが、本発明においてもこれら公知の磁性材料

の微粉末の任意のものを用いることができる。

上記着色剤は、電子写真用トナー中、1～80重量%、特に5～60重量%の割合で含有させることができる。

前記電荷制御剤としては、ニグロシン染料、スピロブラック等の油溶性染料；ナフテン酸金属塩、サリチル酸金属塩、オクチル酸金属塩、脂肪酸金属塩、樹脂酸金属塩等の金属石鹸類；金属アゾ染料、ピリミジン化合物、アルキルサリチル酸金属キレート等が挙げられる。

上記電荷制御剤は、電子写真用トナー中、0.1～5重量%の割合で含有させることができる。

上記電荷制御剤以外の添加剤としては、例えば、オフセットを防止するためのオフセット防止剤、例えば、パラフィンワックス等の各種ワックス、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、脂肪酸アミド、シリコーンオイル等が挙げられる。上記オフセット防止剤は、電子写真用トナー中、0.5～10重量%含有するのが好ましい。

4μで、粒径16μ以上の粒子の占める割合が、粒子の個数の割合で0.40%である電子写真用トナーを作製した。

分子量分布

極大値 P_H の分子量 : 597000

極大値 P_H を含むピークの分散

(M_w/M_n) : 3.1

極大値 P_H を含むピークの面積

(S_H) : 25

極大値 P_L の分子量 : 12200

極大値 P_L を含むピークの分散

(M_w/M_n) : 1.95

極大値 P_L を含むピークの面積

(S_L) : 75

極小値 V_M の分子量 : 130000

極小値 V_M を含む谷の面積

(S_V) : 14

比(V/P) : 0.140

実施例2

処方として、実施例1で使用した共重合体

なお、トナー粒子の表面には、疎水性シリカ粒子やカーボンブラックをまぶしてその流動性を向上させておくこともできる。

このトナーは、フェライトや鉄粒等の磁性キャリアと混合し、二成分系現像剤として静電像の現像、転写および定着による画像形成に用いることができる。

＜実施例＞

以下、本発明を実施例、比較例によって詳細に説明する。

（実施例1）

以下記の分子量分布を有するスチレン（St）／メチルメタクリレート（MMA）／ブチルアクリレート（BA）共重合体〔St : MMA : BA = 80 : 5 : 15（重量比）〕100重量部に、着色剤としてのカーボンブラック7重量部、電荷制御剤としての負極性染料1重量部、およびオフセット防止剤としての低分子量ポリプロピレン1重量部を混合し、熔融混練後冷却、粉碎、分級を行って、体積基準のメジアン径 D_{50} が10.0

100重量部に代えて、下記分子量分布を有する、スチレン（St）／メチルメタクリレート（MMA）／ブチルアクリレート（BA）共重合体〔St : MMA : BA = 75 : 5 : 20（重量比）〕100重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、体積基準のメジアン径 D_{50} が11.2μで、粒径16μ以上の粒子の占める割合が、粒子の個数の割合で0.55%である電子写真用トナーを作製した。

分子量分布

極大値 P_H の分子量 : 240000

極大値 P_H を含むピークの分散

(M_w/M_n) : 3.0

極大値 P_H を含むピークの面積

(S_H) : 32

極大値 P_L の分子量 : 11000

極大値 P_L を含むピークの分散

(M_w/M_n) : 2.2

極大値 P_L を含むピークの面積

(S_L) : 68

極小値 V_M の分子量 : 35000
 極小値 V_M を含む谷の面積
 (S_V) : 4.8
 比 (V/P) : 0.048

実施例 3

粉碎、分級の条件を変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、電子写真用トナーを作製した。得られた電子写真用トナーは、体積基準のメジアン径 D_{50} が 7.8 μ で、粒径 1.6 μ 以上の粒子の占める割合が、粒子の個数の割合で 0.35% であった。

実施例 4

処方として、実施例 1 で使用した共重合体 100 重量部に代えて、下記の分子量分布を有する、スチレン (St) / メチルメタクリレート (MMA) / ブチルアクリレート (BA) 共重合体 [St : MMA : BA = 80 : 10 : 10 (重量比)] 100 重量部を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、体積基準のメジアン径 D_{50} が 7.8 μ で、粒径 1.6 μ 以上の粒子の占める割合

得られた電子写真用トナーは、体積基準のメジアン径 D_{50} が 12.7 μ で、粒径 1.6 μ 以上の粒子の占める割合が、粒子の個数の割合で 0.83% であった。

実施例 6

処方として、実施例 1 で使用した共重合体 100 重量部に代えて、下記の分子量分布を有する、スチレン (St) / メチルメタクリレート (MMA) / ブチルアクリレート (BA) 共重合体 [St : MMA : BA = 85 : 5 : 10 (重量比)] 100 重量部を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、体積基準のメジアン径 D_{50} が 12.7 μ で、粒径 1.6 μ 以上の粒子の占める割合が、粒子の個数の割合で 0.76% である電子写真用トナーを作製した。

分子量分布

極大値 P_H の分子量 : 350000
 極大値 P_H を含むピークの分散
 (M_w / M_n) : 2.9

極大値 P_H を含むピークの面積

が、粒子の個数の割合で 0.83% である電子写真用トナーを作製した。

分子量分布

極大値 P_H の分子量 : 105000
 極大値 P_H を含むピークの分散
 (M_w / M_n) : 3.1

極大値 P_H を含むピークの面積

(S_H) : 28

極大値 P_L の分子量 : 12500
 極大値 P_L を含むピークの分散

(M_w / M_n) : 1.9

極大値 P_L を含むピークの面積

(S_L) : 72

極小値 V_M の分子量 : 45000
 極小値 V_M を含む谷の面積

(S_V) : 20.2

比 (V/P) : 0.202

実施例 5

粉碎、分級の条件を変更したこと以外は、実施例 4 と同様にして、電子写真用トナーを作製した。

(S_H) : 21

極大値 P_L の分子量 : 620

極大値 P_L を含むピークの分散

(M_w / M_n) : 3.1

極大値 P_L を含むピークの面積

(S_L) : 79

極小値 V_M の分子量 : 105000

極小値 V_M を含む谷の面積

(S_V) : 22

比 (V/P) : 0.22

比較例 1

処方として、実施例 1 で使用した共重合体 100 重量部に代えて、下記の分子量分布を有する、スチレン (St) / メチルメタクリレート (MMA) / ブチルアクリレート (BA) 共重合体 [St : MMA : BA = 83 : 5 : 12 (重量比)] 100 重量部を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、体積基準のメジアン径 D_{50} が 10.5 μ で、粒径 1.6 μ 以上の粒子の占める割合が、粒子の個数の割合で 0.55% である電子

写真用トナーを作製した。

分子量分布

極大値 P_H の分子量 : 6000000

極大値 P_H を含むピークの分散

$(M_w / M_n) : 3.0$

極大値 P_H を含むピークの面積

$(S_H) : 70$

極大値 P_L の分子量 : 12000

極大値 P_L を含むピークの分散

$(M_w / M_n) : 2.0$

極大値 P_L を含むピークの面積

$(S_L) : 30$

極小値 V_M の分子量 : 70000

極小値 V_M を含む谷の面積

$(S_V) : 30$

比 $(V/P) : 0.309$

比較例 2

粉碎、分級の条件を変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、電子写真用トナーを作製した。得られた電子写真用トナーは、体積基準のメジアン径 D_{50} が 11.9 μ で、粒径 16 μ 以上の粒子の占める割合が、粒子の個数の割合で 0.93% であった。

比較例 6

処方として、実施例 1 で使用した共重合体 100 重量部に代えて、下記の分子量分布を有する、スチレン (St) / メチルメタクリレート (MMA) / ブチルアクリレート (BA) 共重合体 [St : MMA : BA = 80 : 7 : 13 (重量比)] 100 重量部を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、体積基準のメジアン径 D_{50} が 11.8 μ で、粒径 16 μ 以上の粒子の占める割合が、粒子の個数の割合で 0.85% である電子写真用トナーを作製した。

分子量分布

極大値 P_H の分子量 : 6000000

極大値 P_H を含むピークの分散

$(M_w / M_n) : 2.2$

極大値 P_H を含むピークの面積

径 D_{50} が 10.2 μ で、粒径 16 μ 以上の粒子の占める割合が、粒子の個数の割合で 1.50% であった。

比較例 3

粉碎、分級の条件を変更したこと以外は、実施例 2 と同様にして、電子写真用トナーを作製した。得られた電子写真用トナーは、体積基準のメジアン径 D_{50} が 13.5 μ で、粒径 16 μ 以上の粒子の占める割合が、粒子の個数の割合で 1.18% であった。

比較例 4

粉碎、分級の条件を変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、電子写真用トナーを作製した。得られた電子写真用トナーは、体積基準のメジアン径 D_{50} が 6.8 μ で、粒径 16 μ 以上の粒子の占める割合が、粒子の個数の割合で 0.95% であった。

比較例 5 における条件を変更したこと以外は、実施例 4 と同様にして、電子写真用トナーを作製した。

$(S_H) : 68$

極大値 P_L の分子量 : 22000

極大値 P_L を含むピークの分散

$(M_w / M_n) : 2.8$

極大値 P_L を含むピークの面積

$(S_L) : 32$

極小値 V_M の分子量 : 85000

極小値 V_M を含む谷の面積

$(S_V) : 28$

比 $(V/P) : 0.28$

比較例 7

粉碎、分級の条件を変更したこと以外は、実施例 6 と同様にして、電子写真用トナーを作製した。得られた電子写真用トナーは、体積基準のメジアン径 D_{50} が 13.3 μ で、粒径 16 μ 以上の粒子の占める割合が、粒子の個数の割合で 0.87% であった。

上記各実施例並びに比較例で得られた電子写真用トナー 100 重量部に疎水性シリカ 0.2 重量部を混合した後、平均粒径が 80 μ のフェライト

キャリアを配合し、均一に攪拌混合して、トナー濃度4.0%の2成分系現像剤を作製した。得られた現像剤を用いて、以下の各試験を行った。

画質均一性試験

上記現像剤を電子写真複写機（三田工業株式会社製の型番DC-5585）に使用して、20mm×20mmの黒べた原稿の複写を行った。次に、得られた複写画像の周縁から2mm幅の部分を除いた中央部の画像を56個の小画面に分割し、QTMディスプレイを用いて、各小画面における黒色部分（または白色部分）の面積率を測定した。そして、上記測定値より、下記式に基づいて、平均面積率と、面積率のばらつき（標準偏差）とを求めた。

$$\text{平均面積率 (\%)} = \frac{\text{面積率合計 (\%)}}{\text{小画面数 (= 56)}}$$

面積率標準偏差 =

$$\sqrt{\frac{\sum (\text{平均面積率} - \text{個々の画面の面積率})^2}{\text{小画面数} - 1 (= 55)}}$$

上記面積率標準偏差を、複数の被検者による官

加熱ローラの設定温度を140℃から2.5℃ずつ上げていき、黒べた原稿に対応するトナー像が形成された転写紙を通紙して定着させ、形成された定着像に対して粘着テープを圧着してから剥離を行い、剥離前と剥離後の定着画像濃度を反射濃度計（東京電色社製）によって測定し、下記式

$$\text{定着率 (\%)} = \frac{\text{剥離後の画像濃度}}{\text{剥離前の画像濃度}} \times 100$$

により、定着率が上昇して90%を超える最低の温度を求めて最低定着温度（F₁）とした。その後、さらに昇温を続け、オフセットが発生する温度を求め高温オフセット発生温度（F₂）とした。また、上記最低定着温度（F₁）と高温オフセット温度（F₂）との差（F₂ - F₁）を算出し、定着温度幅（FΔ）とした。

定着性試験Ⅱ

三田工業株式会社製の電子写真複写機、型番DC-5585改造機（加熱圧ロール定着方式）の加熱ローラの設定温度を140℃から2.5℃ずつ上げていき、黒べた原稿に対応するトナー像が

能試験結果と比較したところ、相関係数r = 0.918で、両者の結果がほぼ一致することが判明した。そこで、上記面積率標準偏差の結果をもって画質均一性を評価することとし、面積率標準偏差が3以下のものを○、5以下のものを△、5を超えるものを×とした。

見掛けカブリ試験

上記現像剤を電子写真複写機（三田工業株式会社製の型番DC-5585）に使用して原稿の複写を行った。そして、定着前の形成画像の白地部分を、画像解析装置（ケンブリッジインスツルメンツ社製のクオンチメット900イメージアナライザー）を用いて測定し、付着トナー粒子の粒度分布のヒストグラムを求めた。そして、上記ヒストグラムから、粒径が16μmより大きい粒子の、白地部分に付着した全粒子中に占める割合（個数%）を求めた。

定着性試験Ⅰ

三田工業株式会社製の電子写真複写機、型番DC-5585改造機（加熱圧ロール定着方式）の

形成された転写紙を通紙して定着させ、形成された定着像に対して

前記定着性試験Ⅰと同様に、加熱ローラの設定温度を140℃から2.5℃ずつ上げて、黒べた原稿に対応するトナー像を定着させた転写紙をゴム製の台座の上に置き、高さ26mm、直径50mmの円柱状の軟鋼の底面に綿布を被覆した鍾（20g/cm³）を、上記転写紙の上で5往復させて定着像を強制的に擦り、下記式

$$\text{定着率 (\%)} = \frac{\text{擦り後の画像濃度}}{\text{擦り前の画像濃度}} \times 100$$

により、定着率が上昇して95%を超える最低の温度を求めて耐摩擦性温度（F₃）とした。

耐ブロッキング性試験

60℃のオープン内で、内径が26.5mmのガラス製の円筒シリングにトナー20gを入れ、トナーの上に100gの分銅を載せて30分間放置した。その後、シリングを抜き取ってトナーの状態を観察し、トナーが崩れて元の状態になったものをブロッキングなし（○）、トナーの一部でも

塊が見られたものをブロッキングあり (×) とした。

耐衝撃性試験

2 複写に使用する前の現像剤を十分に混合したのち、上記現像剤からトナーを脱離させて、キャリア中のカーボン量 C I を測定した。また、2 万枚の連続複写後の現像剤からトナーを脱離させて、キャリア中のカーボン量 C E を測定した。そして、下記式

$$s \text{ 値} (\%) = C E - C I$$

により、スペントトナーの発生率 (s 値%) を求めた。

以上の結果を表に示す。

スミ

の

複写

の

の

の

の

の

表

	画像特性		定着性試験				耐ブロッキング性試験	s 値 (%)
	画質均一性	見掛けカブリ (%)	F ₁ (℃)	F ₂ (℃)	F _Δ (℃)	F ₃ (℃)		
実施例 1	○	2.0	140	195	55	145	○	0.13
実施例 2	○	2.5	135	190	55	150	○	0.13
実施例 3	○	1.8	145	190	45	140	○	0.14
実施例 4	○	2.3	135	190	55	145	○	0.16
実施例 5	○	2.9	140	190	50	145	○	0.15
実施例 6	○	2.1	135	185	50	140	○	0.17
比較例 1	△	2.7	160	180	20	165	×	0.87
比較例 2	×	13.1	140	190	50	165	○	0.14
比較例 3	×	11.2	135	190	55	165	○	0.15
比較例 4	△	3.1	140	190	50	160	○	1.53
比較例 5	△	3.5	140	190	50	155	○	0.18
比較例 6	△	2.2	145	180	35	155	○	0.14
比較例 7	△	2.1	140	190	50	145	×	0.16

上記表の結果より、実施例1～6の電子写真用トナーは、何れも最低定着温度(F_1)が低く、転写効率が高く、且つローラ汚れがないことから、低温定着性に優れたものであることが判明した。

また、上記実施例1～6の電子写真用トナーは、高温オフセット発生温度(F_2)が高く、且つ、耐ブロッキング性試験においてブロッキングが発生しないことから耐オフセット性に優れたものであることが判明した。また上記実施例1～6の電子写真用トナーは、スベントトナーの発生率の値が低いことから耐衝撃性に優れたものであることが判明した。さらに、上記実施例1～6の電子写真用トナーは、耐摩擦性温度(F_3)が低いことや、画質均一性および見掛けカブリの結果より定着後の画像が平滑性に優れ、荒れや見掛けカブリの生じないものであることが判明した。

これに対し、スチレン/メチルメタクリレート/ブチルアクリレート共重合体の分子量分布、および粒子の粒径分布の何れかが、本発明範囲を外

れた比較例1～7は、上記特性の何れかに問題を

＜発明の効果＞

本発明の電子写真用トナーは、以上のように構成されているため、高い耐久性を有し、且つ定着不良やオフセットの発生を抑制し得ると共に、定着後の画像に荒れや見掛けカブリが生じるおそれのないものとなっている。

4. 図面の簡単な説明

第1図はスチレン-アクリル系共重合体の分子量分布を示すゲルパーミューションクロマトグラム、第2図は上記分子量分布を有するスチレン-アクリル系共重合体を得るための方法の一例を示すゲルパーミューションクロマトグラムである。

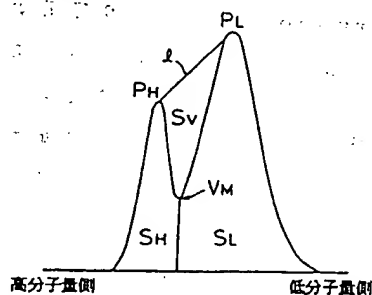
特許出願人 三田工業株式会社

代理人 弁理士 亀井 弘 勝

(ほか1名)



第1図



第2図

